

⑤ Int.-Cl<sup>2</sup>.

C 01 B 33/14  
C 01 G 19/00  
C 01 B 29/00  
B 01 J 21/06

⑥ 日本分類

15 F 131  
15 F 2  
15 J 1  
13(9) G 01

⑨ 日本国特許庁

## 特 許 公 報

⑩ 特許出願公告

昭50-40119

⑭ 公告 昭和50年(1975)12月22日

庁内整理番号 7351-41

発明の数 2

(全 3 頁)

1

⑭ ケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液の製造方法

⑯ 特 願 昭45-24600

⑰ 出 願 昭45(1970)3月23日

⑱ 発 明 者 岡田一雄

吹田市津雲台2の1 C-12-206

同 和田猛郎

吹田市竹見台2の1 C-8-104

⑲ 出 願 人 武田薬品工業株式会社

大阪市東区道修町2の27

⑳ 代 理 人 弁理士 保坂信礼 外1名

### 発明の詳細な説明

本発明はケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液の製造方法に関する。

従来ケイ酸ゾル液の製造に於てはケイ酸アルカリ水溶液をカチオン交換体により脱カチオンして、ゾル化し、更に該ゾル液を濃縮してケイ酸成分を高濃度(約30%)のものとすることが行なわれている。又アンチモン酸ゾル液の製造法としては、例えばピロアンチモン酸カリウム水溶液をカチオン交換体により脱カチオンし、アンチモン酸ゾル液を得る方法(米国特許第2244325号)が知られているが、この方法で得られるゾル液中のアンチモン成分の濃度は0.1%以下であつて、ゾル液の濃縮はゲル化を生ずるので不可能である。更にスズ酸ゾル液にいたつては如何なる方法によつても得られていない。

本発明者等は従来は低濃度のもののみしか得られていないアンチモン酸ゾル液及び従来全く得られていないスズ酸ゾル液を高濃度の状態で得べく種々研究を重ねるうちに、アンチモン酸ゾル液及びスズ酸ゾル液の夫々がケイ酸ゾル液と化学的に混合した状態にある場合にはアンチモン酸成分

又はスズ酸成分を高濃度且安定に含有する複合ゾル液が得られることを見出し、遂に本発明を完成したものである。即ち本発明はケイ酸アルカリの水溶液、主としてケイ酸アルカリからなる粘土鉱物処理物の水溶液或はケイ酸ゾル液とアンチモン酸アルカリ水溶液又はスズ酸アルカリ水溶液とをSi:Sb又はSi:Snのモル比が2~1000:1となるように混合した後、該混合液を酸型イオン交換体により使用するカチオン交換体の使用可能温度範囲内で、好ましくは常温で脱カチオンすることを特徴とするケイ酸-アンチモン酸又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液の製造方法及び上記方法により得られたケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液を塩基性物質でpH 8~10に調整しつつ常圧又は減圧下加熱濃縮し、更に必要に応じて酸型イオン交換体により前記塩基性物質を除去することを特徴とするケイ酸-アンチモン酸又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液の製造方法である。

本発明に於てケイ酸分( $\text{SiO}_2$ )原料としては前記の如きものが使用されアルカリ分とケイ酸分の組成比は考慮しなくてもよいが、カチオン交換体の使用量の節減及び生成するケイ酸系複合ゾル液の安定化を図るため遊離アルカリイオンの少ないものが好ましい。又ケイ酸アルカリは異種のものを併用しても良い。ケイ酸アルカリ混合液中のケイ酸分の濃度が20重量%(以下本文中で%とあるは全て重量%を示す)以上の場合には脱カチオン後改めて濃縮を行なう必要はなく工程を簡略化し得るが、カチオン交換体の劣化防止の観点からは3~5%が好ましい。

アンチモン酸分( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )原料としてはアンチモン酸カリウム水溶液の遊離カリウムイオンの少ないものを主として使用する。

スズ酸分( $\text{SnO}_2$ )原料としてはスズ酸カリウム、スズ酸ナトリウム等の水溶液の同様に遊離アルカリイオンの少ないものを使用する。

(2)

特公 昭50-40119

3

尚Sb又はSnとSiとの量比については、Sb又はSnの量がSi 2モルに対して1モルを越えると複合ゾル液がゲル化し、又Sb又はSnの量がSi 1000モルに対して1モルを下まわるとシリカゾル液とはほぼ同様の性質を示すに至るので

いずれも好ましくない。  
混合液中のアンチモン酸分又はスズ酸分の濃度はSi:Sb又はSi:Snのモル比及びケイ酸分の濃度から定まる。例えばケイ酸分の濃度が10%でSi:Sbのモル比が2:1ならばアンチモン酸成分の濃度は13.5%となり、Si:Snのモル比が2:1ならばスズ酸成分の濃度は12.5%となる。

本発明方法は次の様にして実施される。例えばSi:Sb又はSi:Snのモル比を前記の範囲内の適当な値としたケイ酸分濃度3~5%のケイ酸アルカリ水溶液又はケイ酸ゾル液とアンチモン酸カリウム水溶液又はスズ酸アルカリ水溶液との混合液を、この混合溶液中のカチオンを交換し得る容量又はそれ以上の酸型イオン交換体を充填した塔内を該交換体の使用可能温度範囲内で、好ましくは常温で緩やかに通過させる。かくしてpH 1.2~2.0の無色透明なケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又は同様にpH 1.2~2の無色透明なケイ酸-スズ酸複合ゾル液が得られる。これ等複合ゾル液中のケイ酸濃度及びSi:Sb又はSi:Snのモル比はカチオン交換体通過前と全く変わらない。このケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液をそのまま常圧又は減圧下加熱濃縮すればケイ酸分濃度を15%程度まで高めることが出来るが、それ以上濃縮すると縮合が進みゲル化が生ずる。

ケイ酸分濃度が15%を越えるものが必要とされる場合には前記pH 1.2~2のケイ酸-アンチモン酸又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液を例えばアンモニアでpH 8~10に調整しつつ、これを常圧下加熱濃縮することによりケイ酸分濃度を30%程度まで高めることが可能である。この濃縮過程に於て添加する塩基性物質は再びカチオン交換体で処理することにより除去される。かくして得た例えばケイ酸分濃度20%、アンチモン酸濃度27%、pH 8~9のケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液及びケイ酸分濃度20%、スズ酸濃度25%、pH 8~9のケイ酸-スズ酸複合ゾル液はい

4

づれも乳白色透明で、常温で6ヶ月以上放置しても何らの変化も生じなかつた。又白金線焰色反応によつてもナトリウムイオン又はカリウムイオンの存在は認められなかつた。更にこれ等複合ゾル液はアンチモン酸又はスズ酸の性質を全く示さず、例えばケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液に酸性又は中性で少量のナトリウムイオンを加えてもアンチモン酸ナトリウムの沈澱は生成しない。又これ等複合ゾル液を加熱濃縮後乾燥させたもの、電解質物質(NaCl、NH<sub>4</sub>Cl等)を大量に加えてゲル化させた後乾燥させたもの、及び前記の乾燥物を400℃で3時間焼成したものはX線回折で夫々アンチモン酸又は五酸化アンチモン、或はスズ酸又は酸化スズの存在を示さず、無定形であることが確認された。以上の如き事実から本発明によるケイ酸-アンチモン酸又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液に於てはアルチモン酸成分又はスズ酸成分はケイ酸成分との間に化学的混合状態にあり、シリカ-アルミナゾル又はシリカ-アルミナゲルと同様、Si原子とSb原子又はSn原子は酸素原子及び水酸基を共有した状態にあるものと推考される。

本発明方法により得られるアンチモン酸-ケイ酸複合ゾル液又はスズ酸-ケイ酸複合ゾル液及びこれ等をゲル化及び乾燥して得られる複合ゲルはケイ酸ゾル液及びケイ酸ゲル(シリカゲル)と同様に広範な分野に於て使用され得る。特に触媒或は触媒基質としては、ケイ酸-アンチモン酸又はケイ酸-スズ酸が化学的混合状態にあるため、ケイ酸成分にアンチモンまたはスズを他の如何なる方法で含有させたものよりもより均一であり、著るしく活性である。例えば本発明のケイ酸-アンチモン酸又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液を苛性アルカリでpH 10~11とし高温でゲル化させ、加熱賦活させた固体酸触媒はケイ酸ゾル液又はケイ酸ゲルにアンチモン成分又はスズ成分を添加しは固体酸触媒に比して均一な触媒活性点が得られるので、例えば不飽和炭化水素とホルマリンとの脱水縮合反応に於て極めて有効である。

#### 実施例 1

ケイ酸カリウム(SiO<sub>2</sub> 19%、K<sub>2</sub>O 9.42%)水溶液126gに水400mlにアンチモン酸カリウム(KSb(OH)<sub>6</sub>) 26.3gを溶解した水溶液を加え、よく混合した後、水を加えて全量を

(3)

特公 昭50-40119

5

480mlとする。(SiO<sub>2</sub> 5%、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.35%)。次に該混合液を強酸性カチオン交換樹脂(東京有機化学工業(株)製、アンバーライト IR 120B) 250mlで充填された径2cm、長さ50cmの塔内を25℃で20ml/分の割合で通過させ、ケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液(pH 1.3)を得た。

更にかくして得たケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液に10%アンモニア水溶液を加え、pH 8~10に調整した後、揮発するアンモニア分を同様の10%アンモニア水溶液により補いつつ液量が240mlとなるまで常圧下、100℃で加熱濃縮して、SiO<sub>2</sub> 10%、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 6.7%、Si:Sbのモル比4:1の乳白色、透明のケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液を得た。更に該複合ゾル液を120mlまで常圧下、加熱濃縮してSiO<sub>2</sub> 20%、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13.5%の乳白色、透明の複合ゾル液が得られた。

#### 実施例 2

ケイ酸ナトリウム(SiO<sub>2</sub> 28.7%、Na<sub>2</sub>O 10%)水溶液73gに水350mlにスズ酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub>) 40gを溶解した水溶液を加え、よく混合した後、水を加えて全量を420mlとする(SiO<sub>2</sub> 5%、SnO<sub>2</sub> 5.38%)。次いで該混合物を強酸性カチオン交換樹脂(東京有機化学工業(株)製、アンバーライト IR 120B) 300mlで充填された径2cm、長さ50cmの塔内を25℃で20ml/分の割合で通過させ、ケイ酸

6

-スズ酸複合ゾル液(pH 1.5)を得た。

更にかくして得たケイ酸-スズ酸複合ゾル液に10%アンモニア水溶液を加え、pH 8~10に維持しつつ液量が210mlとなるまで常圧下、100℃で加熱濃縮して、SiO<sub>2</sub> 10%、SnO<sub>2</sub> 10.76%の乳白色、透明のケイ酸-スズ酸複合ゾル液を得た。更に該複合ゾル液を105mlまで常圧下、加熱濃縮してSiO<sub>2</sub> 20%、SnO<sub>2</sub> 21.52%、Si:Snのモル比2.33:1、pH 9の乳白色、透明の複合ゾル液を得た。

#### ⑦特許請求の範囲

1 ケイ酸アルカリ水溶液又はケイ酸ゾル液とアンチモン酸アルカリ水溶液又はスズ酸アルカリ水溶液とをSi:Sb又はSi:Snのモル比が2~1000:1となるように混合した後、該混合液を酸型イオン交換体により脱カチオンすることを特徴とするケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液の製造方法。

2 ケイ酸アルカリ水溶液又はケイ酸ゾル液とアンチモン酸アルカリ水溶液又はスズ酸アルカリ水溶液とをSi:Sb又はSi:Snのモル比が2~1000:1となるように混合した後、該混合液を酸型イオン交換体により脱カチオンし、次いでpH 8~10に調整しつつ常圧又は減圧下加熱濃縮し、更に必要に応じ酸型イオン交換体により再度脱カチオンすることを特徴とするケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液の製造方法。